—原 報—

蟻酸セルローズに関する研究 (第9報)
蟻酸の濃度が蟻酸セルローズの性状に及ぼす影響に就て

上 田 嘉 助・中 村 覺

昭和13年2月10日受理

従来實驗に供したるものは蟻酸としては何れも100% カールバウム社製品を使用したるが國產品として江戸川工業所の格別なる好意にて特に吾人の研究に對し濃厚蟻酸を調製惠與せられたるに依り、之れを使用して實驗を行ひたる結果の概要及びカールバウム社製、97.5%蟻酸をも使用して比較せる結果を報告せんとす。

薄葉紙又は前報の結果より米國ブラウン會社の“αNN” パルプをセルローズ原料として蟻酸化を行へり。

實 驗 之 部

- 薄葉紙 (大日本セルロイド社製) 4g
蟻 酸 (カールバウム社製 97.5%, 比重 1.22) 40g
硫 酸 (比重 1.84) 3g

以上の割合で反應溫度 25°C にて得たる蟻酸纖維素の品質試驗結果は第1表及び第1圖の如し。

第1表 (反應溫度 25°C)

反應時間 (時)	蟻酸含有量 (%)	比 粘 度	抗 張 力 (kg/mm ²)	伸 度 (%)
24	37.72	—	6.99	8.0
26	38.36	3.02	6.57	7.0

28	38.64	3.02	5.92	6.0
30	40.30	2.71	5.79	5.0
32	40.48	2.38	5.64	5.0
34	43.15	1.71	—	—
36	42.96	1.68	—	—
38	42.69	1.62	—	—
40	40.02	1.59	—	—

第 1 圖

- パルプ αNN (米國ブラウン社製) 4g
蟻 酸 (江戸川工業所製 96.5%) 40g
硫 酸 (比重 1.84) 3g

以上の割合で反應溫度 25°C 及び 30°C にて得たる製品の品質試驗結果は第2表及び第2圖の如し。

第 2 圖

第 2 表 (反應溫度 25°C)

反應時間 (時)	蟻酸含有 量 (%)	比粘度	抗 張 力 (kg/mm ²)	伸 度 (%)
21	37.26	3.68	5.49	9.0
22	34.68	3.63	5.74	9.0
23	35.05	3.58	5.64	9.0
24	36.06	3.53	5.67	10.0
26	36.16	3.32	5.57	9.5
28	35.51	3.17	5.33	7.0
30	36.52	2.79	5.12	5.0
32	36.71	2.65	5.22	5.0
34	36.52	2.45	5.03	3.5
36	37.26	2.36	5.31	3.0
38	36.34	2.29	5.06	3.0
40	36.80	2.22	5.39	2.0

(反應溫度 30°C)

反應時間 (時)	蟻酸含有 量 (%)	比粘度	抗 張 力 (kg/mm ²)	伸 度 (%)
12	23.37	—	5.54	2.0
13	35.70	3.55	5.21	2.0
14	35.88	3.40	5.10	2.0
15	36.16	3.08	4.92	2.0
16	35.70	2.76	4.90	1.5
17	37.26	2.47	4.85	1.5
18	37.44	2.21	4.69	0.5
19	36.71	2.19	4.92	0.5
20	36.06	2.07	4.77	0.5

3. { パルプ αNN (米國ブラウン社製) 4g
蟻 酸 (江戸川工業所製 98.3%) 40g
硫 酸 (比重 1.84) 3g

以上の割合で同様に 25°C, 30°C の反應溫度にて得たる製品の品質試験結果は第 3 表及び第 3 圖の如し。

第 3 圖

第 3 表 (反應溫度 25°C)

反應時間 (時)	蟻酸含有量 (%)	比 粘 度	抗 張 力 (kg/mm ²)	伸 度 (%)
15	40.20	3.71	5.36	4.0
16	39.84	3.54	5.72	8.0
17	39.74	3.44	5.99	6.5
18	40.94	3.13	5.53	6.0
20	42.09	2.85	5.54	4.0
22	40.39	2.75	5.46	4.0
24	42.04	2.65	5.67	2.0

(反應溫度 30°C)

反應時間 (時)	蟻酸含有量 (%)	比 粘 度	抗 張 力 (kg/mm ²)	伸 度 (%)
6	37.72	4.79	5.91	5.0
7	40.48	4.07	5.78	6.0
8	41.03	3.55	5.62	5.0
9	40.45	3.39	5.47	6.0
10	39.56	2.93	5.54	5.0
11	39.74	2.40	4.86	2.0
12	38.82	2.38	4.96	1.5
13	38.82	2.04	4.80	1.5

實驗に對する考察

先づ 25°C に於て蟻酸濃度が製品の品質中蟻酸含有量に及ぼす影響を見るに、何れも 100% 蟻酸使用に比して長時間を要して二蟻酸セルローズ (理論上 $H_2COOH = 42.2\%$) が生成せられ蟻酸化作用が緩慢なるは豫想に一致せるを見、溫度を 30°C とす時は反應は促進せられて更に短時間

にて二蟻酸セルローズの生成を見、且つ稀薄なる蟻酸使用の場合は或る範圍以上の蟻酸含有量に達せざる事をも知見せり。

次に比粘度に關し検査せるに同一反應に就ては使用蟻酸の濃度に正比例して粘度は漸減する。即ち逆比例するを知見し且つ溫度の上昇と共に比粘度の低下を見る。

最後に強伸度を見るに 25°C にて蟻酸化を行ひたるもの、強度を使用蟻酸濃度影響に就て比較考察すれば、既報第 6 報 (本誌 13, 323, 昭和 12 年 8 月號) 及び第 8 報 (本誌 14, 10, 昭和 13 年 1 月號) をも参照して見るに即ち同一條件にて得たる蟻酸セルローズのフィルムは強度は濃度に逆比例するを示し、且つ 30°C の強度は 25°C の場合より幾分低下するが此等は更に今少しく實驗範圍を擴大して検討するを要し後日に保留せんとす。

最後に伸度に就ては同一條件にては使用蟻酸濃度と正比例するが如し。

總 括

蟻酸濃度が生成蟻酸セルローズの品質に及ぼす關係を製品の蟻酸含有量、比粘度、ピリジン溶液より製せるフィルムの抗張力、及び伸度の測定より比較検討せり。

附記 本研究は日本學術振興會の補助に依りて行ひ概要は昭和 12 年 11 月 13 日秋季常會にて報告せり。

CELLULOSE INDUSTRY
THE JOURNAL OF THE CELLULOSE INSTITUTE, TOKYO, JAPAN
VOL. 14 March, 1938, No. 3

RESEARCHES ON FORMYL CELLULOSE IX.
ON THE EFFECTS OF THE CONCENTRATION OF THE FORMIC
ACID USED UPON THE QUALITIES
OF THE FORMYL CELLULOSE PRODUCED.

By Y. Uyeda and S. Nakamura.

(Received 10th. Feb. 1938)

In the foregoing experiments, 100% formic acid (Kahlbaum) was used for the formylation, but we can receive a few concentrated acids less than 100% by the courtesy of the Edogawa Factory, Osaka.

Experiment I

The tissue paper is tried to be used as the cellulose material, and the formylation is carried out as follows:—

Tissue paper	4.0 g.
H.COOH (sp. gr.=1.22, 97.5%)	40.0 g.
H ₂ SO ₄ (sp. gr.=1.84)	3.0 g.

The following results are obtained as shown in the table 1 and figure 1.

Table 1 (Reaction Temp. 25°C)

Duration (hrs.)	H.COOH (%)	Sp. viscosity	Tensile strength (kg/mm ²)	Elongation (%)
24	37.72	—	6.99	8.0
26	38.36	3.02	6.57	7.0
28	38.64	3.02	5.92	6.0
30	40.30	2.71	5.79	5.0
32	40.48	2.38	5.64	5.0
34	43.15	1.71	—	—
36	42.96	1.68	—	—
38	42.69	1.62	—	—
40	40.02	1.59	—	—

Fig. 1.

Experiment II

In this and in the next experiments, the rayon pulp α . N. N. (Brown & Co. U.S.A.) is used,

Pulp α . N. N.	4.0 g.
H.COOH (96.5% of the Edogawa Factory)	40.0 g.
H ₂ SO ₄ (sp. gr.=1.84)	3.0 g.

The experiments are carried out at 25° and 30°C respectively and the results are shown in the following table and figure:—

Table 2 (Reaction temp. 25°C)

Duration (hrs.)	H.COOH (%)	Sp. viscosity	Tensile strength (kg/mm ²)	Elongation (%)
21	37.26	3.68	5.49	9.0
22	34.68	3.63	5.74	9.0
23	35.05	3.58	5.64	9.0
24	36.06	3.53	5.67	10.0
26	36.16	3.32	5.57	9.5
28	35.51	3.17	5.33	7.0
30	36.52	2.79	5.12	5.0
32	36.71	2.65	5.22	5.0
34	36.52	2.45	5.03	3.5
36	37.26	2.36	5.31	3.0
38	36.34	2.29	5.06	3.0
40	36.80	2.22	5.39	2.0

(Reaction temp. 30°C)

Duration (hrs.)	H.CO.OH (%)	Sp. viscosity	Tensile strength (kg/mm ²)	Elongation (%)
12	23.37	—	5.54	2.0
13	35.70	3.55	5.21	2.0
14	35.88	3.40	5.10	2.0
15	36.16	3.08	4.92	2.0
16	35.70	2.76	4.90	1.5
17	37.26	2.47	4.85	1.5
18	37.44	2.21	4.69	0.5
19	36.71	2.19	4.92	0.5
20	36.06	2.07	4.77	0.5

Fig. 2.

Experiment III

Next, α . N. N. pulp is used and the experiment is carried out by the following data:—

α . N. N. pulp	4.0 g.
H.CO.OH (98.3% of the Edogawa Factory)	40.0 g.
H ₂ SO ₄ (sp. gr.=1.84)	3.0 g.

The experiments are carried out at 25° and 30°C as in the previous trial.

Table 3 (Reaction temp. 25°C)

Duration (hrs.)	H.COOH (%)	Sp. viscosity	Tensile strength (kg/mm ²)	Elongation (%)
15	40.20	3.71	5.36	4.0
16	39.84	3.54	5.72	8.0
17	39.74	3.44	5.99	6.5
18	40.94	3.13	5.53	6.0
20	42.09	2.85	5.54	4.0
22	40.39	2.75	5.46	4.0
24	42.04	2.65	5.67	2.0

(Reaction temp. 30°C)

Duration (hrs.)	H.COOH (%)	Sp. viscosity	Tensile strength (kg/mm ²)	Elongation (%)
6	37.72	4.79	5.91	5.0
7	40.48	4.07	5.78	6.0
8	41.03	3.55	5.62	5.0
9	40.45	3.39	5.47	6.0
10	39.56	2.93	5.54	5.0
11	39.74	2.40	4.86	2.0
12	38.82	2.38	4.96	1.5
13	38.82	2.04	4.80	1.5

Fig. 3.